




# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 85107628.1


 Anmeldetag: 20.06.85


 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 D 251/24**  
**C 07 D 251/22, C 07 D 401/04**  
**C 07 D 413/12, C 07 D 417/12**  
**G 03 C 1/92**


 Priorität: 22.06.84 CH 3028/84


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 27.12.85 Patentblatt 85/52

 Benannte Vertragsstaaten:  
 BE CH DE FR GB IT LI NL


 Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
 Klybeckstrasse 141  
 CH-4002 Basel(CH)

 Erfinder: Fryberg, Mario, Dr.  
 Derry-le-Mont  
 CH-1724 Praroman-Le-Mouret(CH)

 Erfinder: Jan, Gérald, Dr.  
 Rte. de la Poudrière 33  
 CH-1700 Fribourg(CH)

 Erfinder: Mariaca, Raul, Dr.  
 Au Village 45  
 CH-1751 Autigny(CH)

 Erfinder: Kramp, Ekkehard, Dr.  
 Route de Planafin 49  
 CH-1723 Marly(CH)

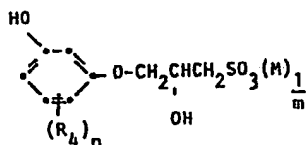
 Vertreter: Sandmair, Kurt, Dr. Dr. et al.  
 Patentanwälte Dr. Berg Dipl.-Ing. Stapf Dipl.-Ing.  
 Schwabe Dr. Dr. Sandmair Postfach 86 02 45  
 Stuntzstrasse 16  
 D-8000 München 86(DE)

 Hydroxyphenyltriazine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als UV-Absorber.

 Verbindungen der Formel



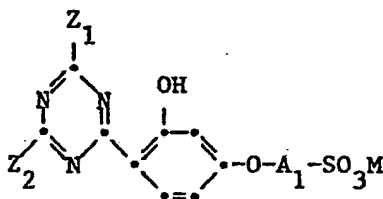
worin mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> ein Rest der Formel



ist, worin M ein Kation, m 1 oder 2, R<sub>4</sub> Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder einen Rest der Formel -COR, worin R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet, und n 0, 1, 2 oder 3 ist, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander Alkyl, Aryl oder durch ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Alkyl oder Aryl, oder ein Heterocyclus ist, bzw. sind, eignen sich gut als UV-Absorber in organischen Materialien.

8-14987/+/TEL 238

Hydroxyphenyltriazine, die z.B. der Formel


$$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{A}_1 \text{---} \text{SO}_3\text{M}$$

mit Sultonen der Formel



hergestellt. Aufgrund ihres Absorptionsvermögens von UV-Licht eignen sie sich als Lichtschutzmittel für organische Materialien wie z.B. für natürliche oder synthetische Polymere.

So können sie beispielsweise auch in Gelatineschichten photographischer Materialien als UV-Absorber verwendet werden.

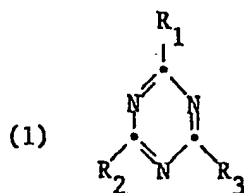
Die Verbindungen gemäss US 3.444.164 besitzen im Hinblick auf die Verwendung in photographischen Materialien eine Reihe von Nachteilen. Vor allem ist die geringe Wasserlöslichkeit und die starke Viskositätserhöhung zu nennen, die sie bewirken, wenn sie wässrigen Gelatinelösungen hinzugegeben werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Bereitstellung neuer UV-Absorber vom Hydroxyphenyltriazintyp mit verbesserten Applikationseigenschaften.

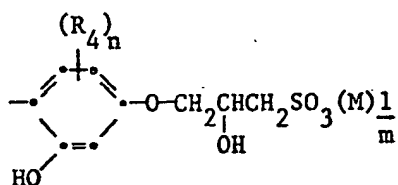
Es wurde nun gefunden, dass die Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe in den Phenylsubstituenten des Triazinringes zu Verbindungen führt, die sich sowohl durch eine bemerkenswerte Erhöhung der Wasserlöslichkeit als auch eine wesentlich geringere Beeinflussung der Viskosität von wässrigen Gelatinelösungen auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Formel

- 3 -



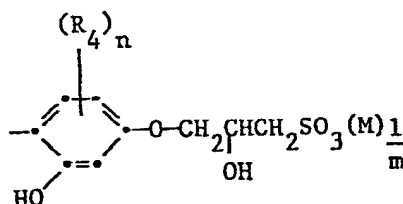
worin mindestens einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  ein Rest der Formel



ist, worin M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium oder Tetraalkylammonium, m 1 oder 2,  $R_4$  Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder einen Rest der Formel  $-COR$ , worin R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet, und n 0, 1, 2 oder 3 ist, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander Alkyl, Aryl oder über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Alkyl oder Aryl, oder ein Heterocyclus ist bzw. sind.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1), die Verwendung dieser Verbindungen als UV-Absorber in organischen Materialien, insbesondere photographischen Materialien, und die die erfindungsgemässen Verbindungen enthaltenden photographischen Materialien.

In den Verbindungen der Formel (1) bedeutet mindestens einer der Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  einen Rest der Formel



Hierin ist M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, wie z.B. Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, oder Ammonium oder auch Tetraalkylammonium, worin die Alkylreste unabhängig voneinander 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Beispielsweise kommen Butyl, Propyl, Aethyl und insbesondere Methyl in Frage. Vorzugsweise ist M Natrium oder Kalium. Der Index m bedeutet 1 oder 2 und gibt die Wertigkeit von M an.

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  können ferner Alkyl oder Aryl bedeuten. Unter Alkyl und Aryl soll sowohl unsubstituiertes als auch substituiertes Alkyl und Aryl verstanden werden. Bevorzugte Alkylgruppen enthalten 1 bis 12 Kohlenstoffatome und sind Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl oder Isomere dieser Reste. Besonders bevorzugte Alkylgruppen enthalten 1 bis 4 Kohlenstoffatome.

Geeignete Arylgruppen  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  sind z.B. Naphthyl und insbesondere Phenyl.

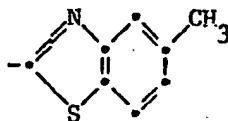
Diese Alkyl- und Arylgruppen sind entweder direkt (über eines ihrer Kohlenstoffatome) oder indirekt über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebunden. Geeignete Heteroatome sind z.B. Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome, letztere insbesondere als Teil einer Imino- oder Alkyliminogruppe, die vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthält. Der Triazinylrest in den Verbindungen der Formel (1) kann also neben den genannten Alkyl- und Arylgruppen z.B. auch Alkoxy-, Thioalkyl-, (Di-) Alkylamino- (d.h. Substituenten der Formel  $(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})N-(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ , und  $(C_1-C_{12}\text{-Alkyl})N-H$ ), Phenoxy-, Thiophenyl- und Anilinosubstituenten (d.h. Substituenten der Formel  $C_6H_5\text{-N-H}$  oder  $C_6H_5\text{-N}(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ ) enthalten, wenn diese Alkyl- und Arylgruppen über eines der genannten Heteroatome an den Triazinylrest gebunden sind.

Substituenten am Triazinylrest können somit Alkoxy-, Alkylamino- und Thioalkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie Dialkylamino mit insgesamt 2 bis 16 Kohlenstoffatomen sein. Bevorzugte Alkoxy- und Alkylaminosubstituenten enthalten 1 bis 4 Kohlenstoffatome, besonders geeignete Thioalkylsubstituenten 8 bis 12 Kohlenstoffatome und besonders geeignete Dialkylaminosubstituenten 2 bis 8 Kohlenstoffatome.

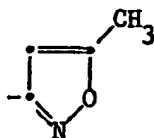
Die Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  können weiter substituiert sein. Beispielsweise sind Methoxy, Hydroxyl, Phenyl, Piperidiny, Pyrrolidiny oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen die bevorzugten Substituenten an den Alkyl- bzw. Heteroatom-Alkylresten.

Für die Aryl- bzw. Heteroatom-Arylreste, insbesondere die Phenyl-, Phenoxy-, Thiophenyl- und Anilino-reste kommen z.B. Alkyl- oder Alkoxy-reste mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, tert. Butyl, Pentyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Methoxy, Butoxy oder Pentoxy, die mit Hydroxyl, Methoxy oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, oder substituierte Alkylreste wie  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ , ferner Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Hydroxyl, Halogen, insbesondere Chlor, (Di-)Alkylamino mit (je) 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Nitro, Cyano, Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und Sulfogruppen wie z.B.  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{SO}_3\text{K}$  oder  $-\text{SO}_3\text{NH}_4$  als Substituenten in Frage.

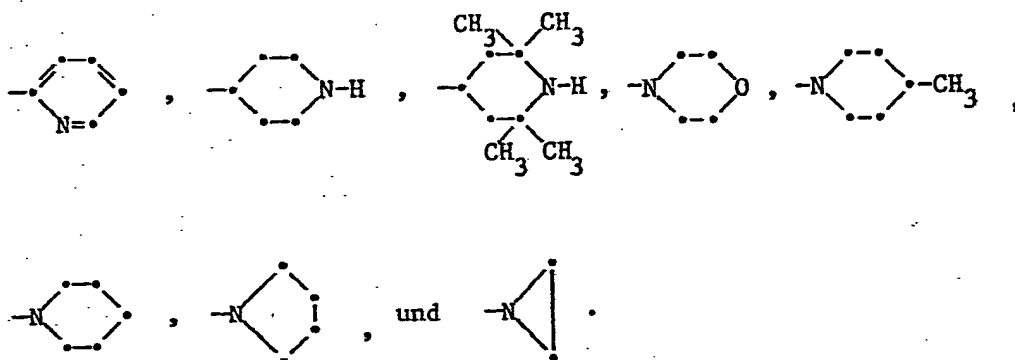
Speziell die Anilino-reste  $R_1$  bis  $R_3$  können heterocyclische Substituenten enthalten, wie z.B. Thiazol-, Benzthiazol-, Oxazol-, Isoxazol- und Benzoxazolgruppen. Bevorzugt sind Benzthiazolgruppen, insbesondere die der Formel



und Isoxazolgruppen, insbesondere die der Formel



Ferner können  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  je einen Heterocyclus bedeuten. Insbesondere kommen stickstoffhaltige Heterocyclen in Frage, die vorzugsweise 3 bis 6 Ringatome enthalten, wobei eines ein zweites Heteroatom sein kann wie z.B. Sauerstoff. Diese Heterocyclen können gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein. Sie können sowohl über das eigene Heteroatom als auch ein Kohlenstoffatom an den Triazinylrest gebunden sein. Geeignete Beispiele sind die Reste der Formeln



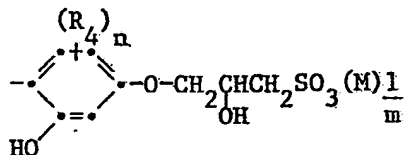
Der Substituent  $R_4$  ist Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, also z.B. Butyl, tert. Butyl, Propyl, Aethyl, Aethoxy und vorzugsweise Methyl und Methoxy.

Ferner bedeutet  $R_4$  Hydroxyl oder einen Rest der Formel  $-COR$ , worin R Alkyl mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, oder Phenyl bedeutet.

Der Index n ist 0, 1, 2 oder 3, wobei 0 und 1 bevorzugt sind.

Die Substituenten  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  können unabhängig voneinander die für sie aufgezählten Bedeutungen besitzen.

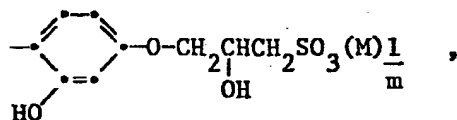
Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind solche, worin  $R_2$  und  $R_3$  ein Rest der Formel



sind, worin  $R_4$  Methyl, Methoxy, Hydroxyl oder Acetyl,  $n$  1, 2 oder 3, vorzugsweise 1, ist,  $M$  und  $m$  die oben angegebene Bedeutung haben und  $R_1$  Alkyl, Aryl, über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Alkyl oder Aryl, oder ein Heterocyclus ist.

In weiteren besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (1) ist  $R_1$  Aryl, insbesondere Phenyl, oder über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Aryl, insbesondere Anilino, wobei die genannten Reste mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Hydroxyl, Halogen, Nitro, Cyano oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen, insbesondere  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ , Thiazol, Benzthiazol, Oxazol, Isoxazol oder Benzoxazol substituiert sein können.

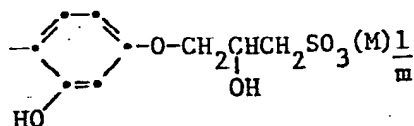
Eine weitere Gruppe bevorzugter Verbindungen der Formel (1) sind solche, worin  $R_2$  und  $R_3$  ein Rest der Formel



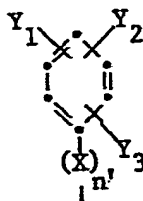
worin  $M$  und  $m$  die angegebene Bedeutungen haben, sind,  $R_1$  dieselbe Bedeutung hat wie  $R_2$  und  $R_3$  oder  $R_1$  Alkyl, Aryl, über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Alkyl oder Aryl, oder ein Heterocyclus ist.

Weitere besonders bevorzugte Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  und  $R_3$  ein Rest der Formel





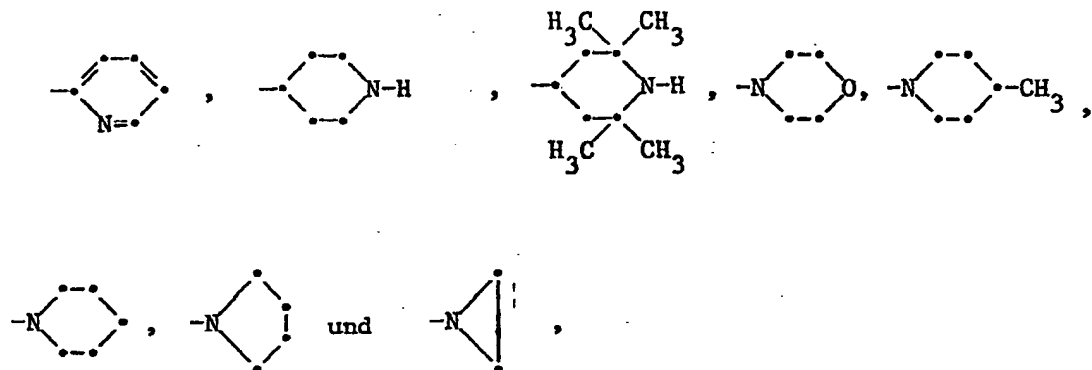
worin M Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder Tetraalkylammonium mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten und m 1 oder 2 ist, sind, und  $R_1$  dieselbe Bedeutung hat wie  $R_2$  und  $R_3$  oder  $R_1$  Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder Imino- oder Alkylimino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest an den Triazinylrest gebundenes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, oder ein Heterocyclus ist, oder  $R_2$  und  $R_3$  die angegebene Bedeutung haben, und  $R_1$  dieselbe Bedeutung hat wie  $R_2$  und  $R_3$  oder  $R_1$  Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Thioalkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, wobei diese Reste mit Hydroxyl, Phenyl, Methoxy, Piperidinyl, Pyrrolidinyl, oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiert sein können. Hierin sind jene Verbindungen von grossem Wert, worin  $R_1$  Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Thialkyl mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Benzylamino ist oder auch  $R_1$  ein Rest der Formel



ist, worin  $n'$  0 oder 1, X Sauerstoff, Schwefel, Imino oder Alkylimino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ist, und  $Y_1$ ,  $Y_2$  und  $Y_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- und Alkoxyreste mit Hydroxyl, Methoxy oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiert sein können,  $-CH_2CH(OH)CH_2SO_3K$ , Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Hydroxyl, Sulfo,

Halogen, Alkyl- oder Dialkylamino mit (je) 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Nitro, Cyano oder Carbalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, oder X Sauerstoff oder Schwefel ist,  $Y_1$ ,  $Y_2$  und  $Y_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- und Alkoxyreste mit Hydroxyl, Methoxy oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, Phenyl, Hydroxyl, Nitro, Cyano,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  oder Chlor sind, und  $n'$  die angegebene Bedeutung hat.

Ferner eignen sich jene Verbindungen, worin  $R_1$  ein Heterocyclus der Formeln

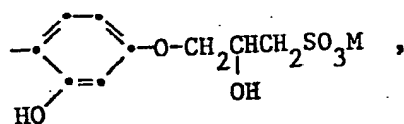


vorzugsweise der Formeln



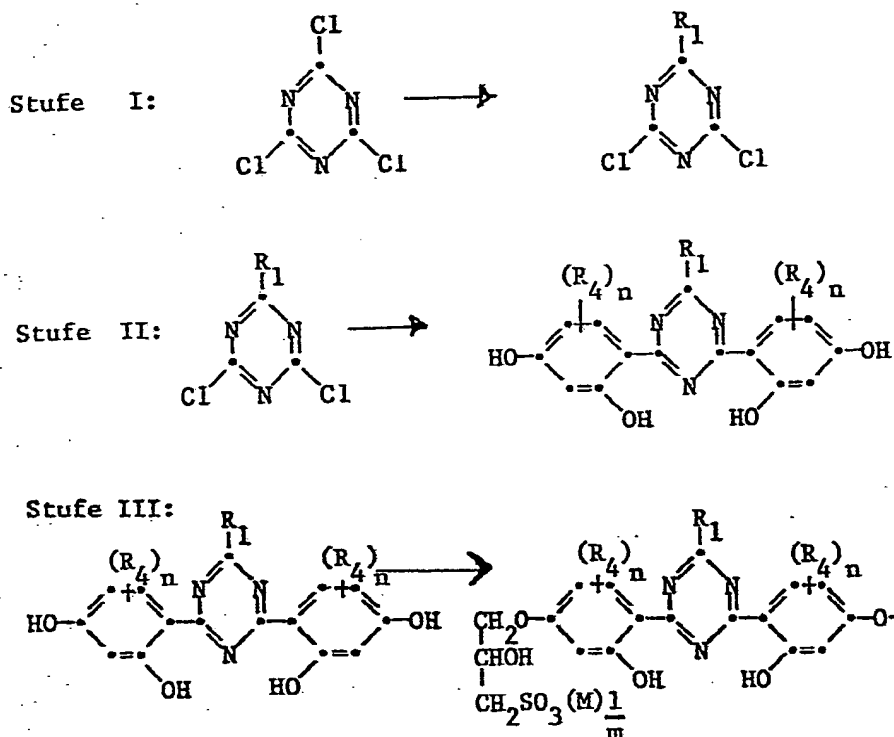
Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel (1) geeignet,

worin  $R_2$  und  $R_3$  ein Rest der Formel



worin M Natrium oder Kalium ist, sind, und  $R_1$  Phenyl, Diphenyl, TolyI oder p- Chlorphenyl ist.

Die Verbindungen der Formel (1) werden erfindungsgemäss nach folgendem Reaktionsschema hergestellt:



$R_1$ ,  $R_2$ , M, m und n haben die oben angegebenen Bedeutungen.

Die der Stufe I entsprechenden Umsetzungen sind an sich bekannt und z.B. in E.M. Smolin und L. Rapoport, The Chemistry of Heterocyclic Compounds: s- Triazines and Derivatives, Interscience Publishers Inc., New York, 1959, Seiten 1 bis 258 beschrieben.

Die chemischen Verfahrensschritte der Stufen II und III sind neu.

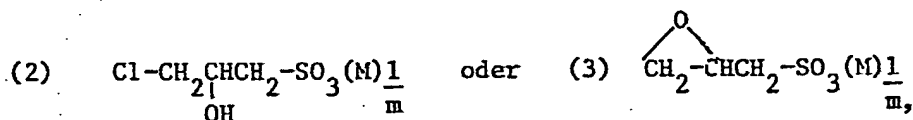
Die noch vorhandenen Chloratome am Triazinring werden in der Stufe II nach Friedel-Crafts in Gegenwart einer Lewis-Säure wie z.B. Aluminiumchlorid durch Resorcinylnreste substituiert. Bisher wurden solche Reaktionen in Nitrobenzol als Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Diese können sich aber insbesondere bei Reaktionstemperaturen von über 80°C als völlig unkontrollierbar erweisen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man durch Austausch von Nitrobenzol gegen Sulfolan (Tetramethylensulfon) als Lösungsmittel solche Reaktionen besser steuern kann. Die Verwendung von Sulfolan als Lösungsmittel bringt aber noch weitere Vorteile. Es wird nicht nur die Reaktionskontrolle verbessert, sondern es können auch die Zwischenprodukte in grösserer Reinheit und Ausbeute gewonnen werden. Ferner kann neben Aluminiumchlorid z.B. auch Titan-tetrachlorid als Lewis-Säure verwendet werden.

Erfindungsgemäss wird die Stufe II somit in der Weise ausgeführt, dass man das z.B. in 2-Stellung mit  $R_1$  substituierte 4,6-Dichlortriazin mit vorzugsweise Aluminiumchlorid in einem Gemisch von Petroläther, vorzugsweise mit einem Siedebereich von 120 bis 140°C, und Sulfolan löst. Das Mischungsverhältnis Petroläther zu Sulfolan beträgt in der Regel 0:1 bis 10:1 (bezogen auf das Volumen). Dann wird die entsprechende Menge Resorcin in Sulfolan gelöst und der Reaktionsmischung langsam zugesetzt. Reaktionstemperatur und -dauer können in weiten Bereichen schwanken. Sie hängen weitgehend von dem bereits vorhandenen Substituenten  $R_1$  ab. Beispielsweise können Reaktionstemperaturen von 10 bis 95°C, vorzugsweise von 20 bis 80°C gewählt werden. Die Reaktionen sind in der Regel nach etwa 1 bis 6 Stunden beendet.

Die Zwischenprodukte der Stufe II können durch übliche Methoden, wie z.B. ausfällen, filtrieren, waschen und trocknen der kristallinen Reaktionsprodukte, isoliert werden.

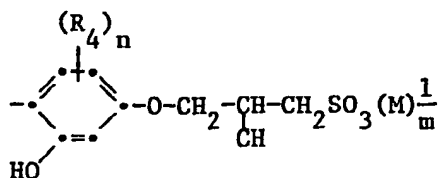
In Stufe III erfolgt dann die basenkatalysierte Umsetzung der Zwischenprodukte aus Stufe II mit der Verbindung der Formel



worin M und m die angegebenen Bedeutungen haben, zu den Endprodukten der Formel (1). Als Katalysatoren können sowohl anorganische als auch organische Basen verwendet werden, wie (Erd-) Alkalimetallhydroxide, -carbonate oder -methanolate, z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -methanolat, sowie Pyridin oder Tetraalkylammoniumhydroxide wie Tetramethylammoniumhydroxid. Für die Umsetzung geeignete organische Lösungsmittel sind z.B. Alkohole wie Aethanol und Butanol, Ketone wie z.B. Aceton und Methyläthylketon, und Aether wie Diäthylenglykolmonomethyläther, 2-Methoxyäthanol und Dioxan. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen etwa 6 Stunden, wobei die Reaktionstemperatur in einem Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C liegt.

Durch die erfindungsgemässe Verwendung der Verbindungen der Formel (2) oder (3) in Stufe III umgeht man den Einsatz der gemäss US 3-444.164 verwendeten toxikologisch nicht unbedenklichen Sultone. Dadurch lässt sich die Herstellung der Verbindungen der Formel (1) ohne zusätzliche sicherheitstechnische Massnahmen durchführen. Die Verbindungen der Formel (1) fallen in grosser Reinheit und in guten Ausbeuten an.

Zur Herstellung solcher Verbindungen der Formel (1), worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  einen Rest der Formel



bedeuten, wird ausgehend von Trichlortriazin direkt gemäss Stufen (II) und (III) verfahren.

Auf die vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen als UV-Absorber in photographischen Materialien wurde bereits eingangs hingewiesen. Die Verbindungen können sowohl in üblichen Chromogenmaterialien als auch in Silberfarbbleichmaterialien verwendet werden. Sie können in der Deckschicht, dem Träger, in Zwischenschichten, Bildfarbstoff enthaltenden Schichten und Silberhalogenidemulsionsschichten vorliegen. Vorzugsweise arbeitet man die Verbindungen in diejenige Schicht des betreffenden photographischen Materials ein, die direkt über der vor UV-Strahlen zu schützenden Schicht liegt. Geeignete Auftragsmengen für die erfindungsgemässen UV-Absorber liegen im Bereich von 100 bis 600, vorzugsweise von 200 bis 400  $\text{mg/m}^2$ ,

Im besonderen sei auf die gute Wasserlöslichkeit der erfindungsgemässen Verbindungen hingewiesen. Diese erlaubt eine frühzeitige Beurteilung der Silberfarbbleichmaterialien, in die sie eingearbeitet sind, schon während der Verarbeitung, d.h. im nassen Zustand. Bei Verwendung weniger gut wasserlöslicher Verbindungen, z.B. solchen gemäss US 3.444.164, ist eine entsprechende Beurteilung der Materialien nicht möglich, da diese im nassen Zustand eine starke Trübung aufweisen.

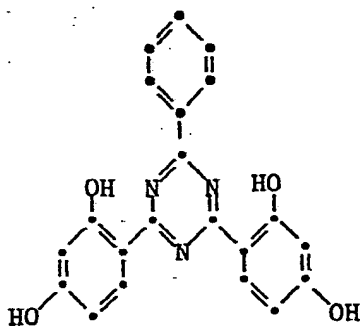
Prinzipiell lassen sich aber alle organischen Materialien, die durch UV-Strahlen geschädigt werden können, mit den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) schützen. Neben den schon erwähnten natürlichen und synthetischen Polymeren kommen also auch z.B. Farbstoffe bzw. Farbstoffzubereitungen, Kosmetika und Pharmazeutika in Frage.

Verfahrensvorschriften für Stufe II des erfindungsgemässen Verfahrens:

Beispiel 1:

Herstellung der Verbindung der Formel

(101)



(Zwischenprodukt)

226 g 2-Phenyl-4,6-dichlor-s-triazin und 302 g Aluminiumchlorid werden in 620 ml Petroläther (Siedebereich 120 bis 140 °C) suspendiert und mit 700 ml Sulfolan versetzt. Man erhitzt auf 40°C und gibt während 2,5 Stunden 261 g Resorcin in 270 ml Sulfolan hinzu. Nach einer weiteren Stunde wird die untere Phase abgetrennt und in 4000 ml Methanol gegossen. Das Produkt wird durch Zugabe von 1350 ml Wasser ausgefällt, filtriert, nochmals in mit Salzsäure versetztem Wasser (pH 1,0) aufgeschlämmt und erneut filtriert. Nach Trocknen bei 80°C erhält man 300 g (80 % Ausbeute) der Ausgangsverbindung der Formel (101).

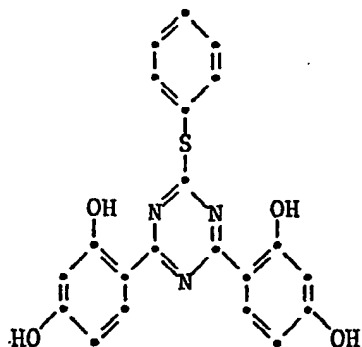
Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

ber. :	C 67,56 % ,	N 11,26 % ,	H 4,05 %
gef. :	C 66,28 % ,	N 10,94 % ,	H 4,16 %
Schmelzpunkt: > 240°C			

Beispiel 2:

Herstellung der Verbindung der Formel

(102)



Ein Gemisch aus 5,2 g 2-Thiophenyl-4,6-dichloro-s-triazin und 5,6 g Aluminiumchlorid wird in 12 ml Petroläther (Siedebereich 120 bis 140 °C) suspendiert. Dann gibt man 10 ml Sulfolan und eine Lösung von 4,8 g Resorcin in 6 ml Sulfolan langsam hinzu. Man lässt dann die Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei 80°C nachreagieren. In 200 ml mit Salzsäure versetztem Wasser (pH 1,0) wird das Produkt ausgefällt. Nach zweimaligem Suspendieren des so erhaltenen Produktes in Wasser und Trocknen erhält man 4,8 g (60 % Ausbeute) der Ausgangsverbindung der Formel (102).

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

ber.: C 59,39 % , N 9,90 % , H 4,07 %

gef.: C 59,33 % , N 9,97 % , H 4,22 %

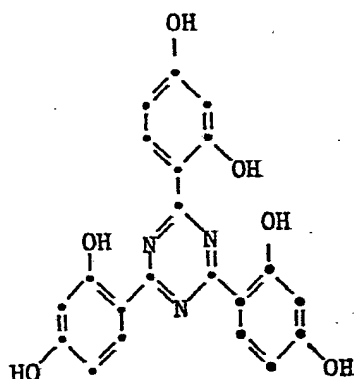
Schmelzpunkt: > 240°C



Beispiel 3:

Herstellung der Verbindung der Formel

(103)



184,4 g Cyanurchlorid und 400 g Aluminiumchlorid werden in 700 ml Petroläther (Siedebereich 120 bis 140 °C) suspendiert und mit 700 ml Sulfolan versetzt. Dann gibt man während 40 Minuten eine Lösung von 366 g Resorcin in 350 ml Sulfolan hinzu. Man rührt 5 Stunden bei 90 bis 95°C, trennt anschliessend die untere Phase ab und giesst diese in eine Mischung aus 4000 ml Methanol und 1000 ml Wasser. Die erhaltene Suspension wird noch 3 Stunden am Rückfluss erhitzt, dann filtriert und in 4000 ml salzsaurem Wasser (pH 1,0) suspendiert. Nach Filtration und Waschen mit heissem Wasser wird das Produkt in 3000 ml Methanol suspendiert und heiss filtriert; man erhält 313 g (77 % Ausbeute) der Ausgangsverbindung der Formel (103). 1 Mol dieser Verbindung enthält 1 Mol Kristallwasser.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

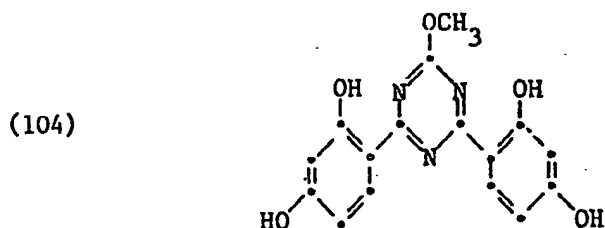
ber.: C 59,52 % , N 9,89 % , H 4,25 %

gef.: C 59,79 % , N 9,91 % , H 4,33 %

Schmelzpunkt: > 240°C

Beispiel 4

Herstellung der Verbindung der Formel



In einem Sulfierkolben werden 18 g 2-Methoxy-4,6-dichlor-s-triazin und 29,3 g Aluminiumchlorid in 60 ml Petroläther (Siedebereich 100 bis 120°C) vorgelegt und unter Rühren mit 50 ml Sulfolan bei 10°C versetzt. Nach 1 Stunde gibt man eine Lösung aus 24,2 g Resorcin in 30 ml Sulfolan hinzu und rührt die Mischung noch 5 Stunden bei 20 bis 25°C. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt, mit 350 ml salzsaurem Wasser (pH 1,0) versetzt, 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, filtriert und in 400 ml Methanol suspendiert. Nach Filtration und Trocknung erhält man 29,5 g (89,8 % Ausbeute) der Ausgangsverbindung der Formel (104).

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

ber.: C 58,35 % , N 12,75 % , H 4,05 %

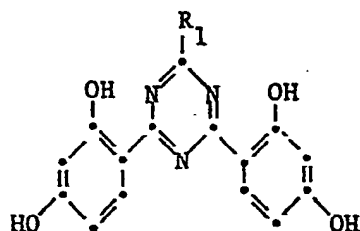
gef.: C 58,03 % , N 12,70 % , H 3,99 %

Schmelzpunkt: &gt; 240°C

Nach den in den Beispielen 1 bis 4 gezeigten Verfahren wurden die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 1

(100)

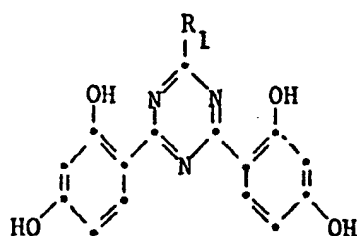


$\cdot n \text{ H}_2\text{O}$

Verbindung der Formel	$R_1$	n	Ausbeute % / Reaktions- temp. °C	Schmelz- punkt °C	Elementaranalyse		
					C	N	H
					%ber. %gef.		
(105)		0,5	56/80	> 250	67,53 67,48	10,78 10,77	4,50 4,64
(106)		1,0	95/40	> 250	62,90 61,00	10,00 9,78	4,52 4,64
(107)		1,5	73/40	> 210	60,31 60,10	10,04 10,10	4,39 4,50
(108)		0,5	90/80	> 250	61,05 60,01	9,70 9,93	4,50 4,50

Tabelle 1  
(Fortsetzung)

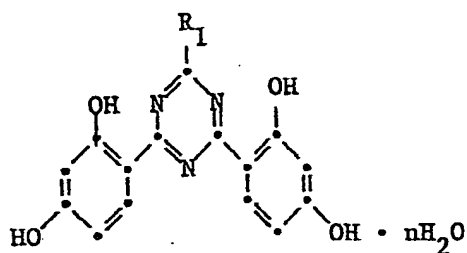
(100)

° n H<sub>2</sub>O

Verbindung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Ausbeute % / Reaktions- temp. °C	Schmelz- punkt °C	Elementaranalyse		
					C	N	H
(109)		0,5	80/80	> 250	61,15	10,18	3,54
					57,73	9,49	3,56
(110)		1,0	80/60	> 250	69,06	8,95	4,56
					70,87	9,52	4,60

Tabelle 1

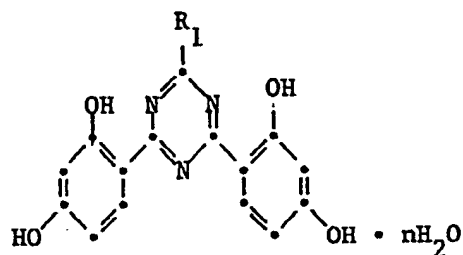
(Fortsetzung)



Verbin- dung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Ausbeute % / Reaktions- temp. °C	Schmelz- punkt °C	Elementaranalyse			
					C	H	N	Cl
					% ber. % gef.			
(111)		2	90/80	> 280	59.14	4.87	12.83	-
					58.04	5.06	12.32	-
(112)		2	89/90	> 250	64.79	4.83	11.93	-
					64.42	4.76	11.92	-
(113)		1	92/82	> 250	59.69	4.35	12.08	-
					59.79	4.38	12.01	-
(114)		0	80/60	> 250	65.66	4.51	13.92	-
					64.92	4.58	13.89	-

Tabelle 1

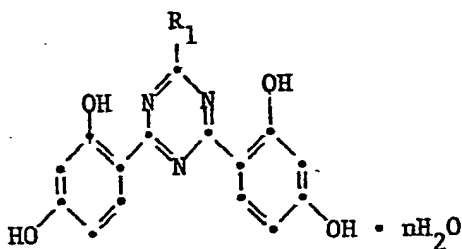
(Fortsetzung)



Verbin- dung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Ausbeute % / Reaktions- temp. °C	Schmelz- punkt °C	Elementaranalyse			
					C	H	N	Cl
					% ber. % gef.			
(115)		0	68/100	> 250	62.98	5.55	14.69	-
					62.91	5.42	14.76	-
(116)		1	77/60	> 250	55.47	4.16	17.02	-
					54.85	4.17	17.72	-
(117)		3	80/60	> 250	56.10	6.71	9.81	-
					55.39	6.21	9.83	-
(118)		1	40/40	> 250	49.60	3.37	11.02	-
					49.86	4.08	11.25	-

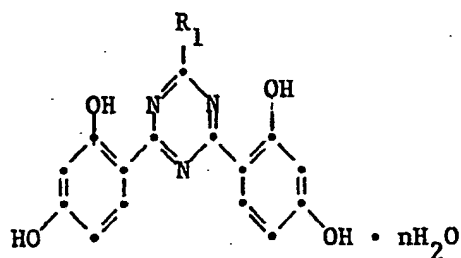
Tabelle 1

(Fortsetzung)



Verbindung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Ausbeute % / Reaktions- temp. °C	Schmelz- punkt °C	Elementaranalyse			
					C	H	N	Cl
					% ber. % gef.			
(119)		1	67/70	>250	64.94	4.15	14.43	-
					62.89	4.30	14.14	-
(120)		2	67/40	> 250	60.26	5.05	12.78	-
					60.51	5.15	12.93	-
(121)		0,5	50/40	> 250	64.22	4.65	13.61	-
					63.99	4.68	14.12	-
(122)		1	56/40	> 250	57.21	4.34	12.70	8.04
					56.71	3.80	13.22	9.81

Tabelle 1  
(Fortsetzung)



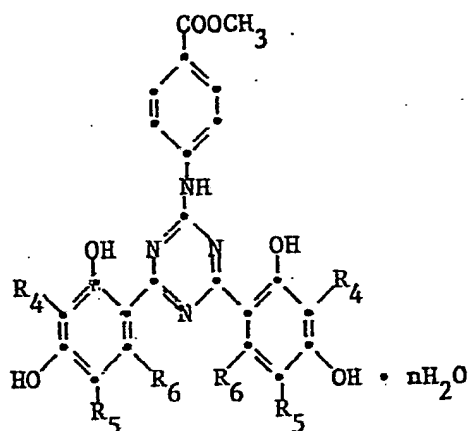
Verbin- dung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Ausbeute % / Reaktions- temp. °C	Schmelz- punkt °C	Elementaranalyse			
					C	H	N	Cl
					% ber. % gef.			
(123)		1	91/80	> 250	55.87	3.79	15.50	-
					55.37	3.70	16.09	-
(124)		1	90/82	> 250	61.25	3.97	16.27	-
					60.04	4.32	15.53	-

Nach den oben beschriebenen Verfahren wurden auch die in den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 aufgeführten Verbindungen hergestellt.



Tabelle 2

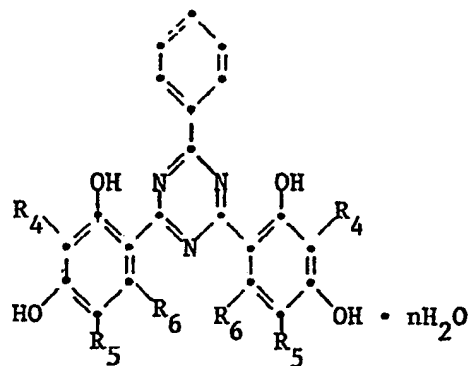
(100a)



Verbin- dung der Formel	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	n	Ausbeute % Reaktions- temp. °C	Schmelz- punkt °C	Elementaranalyse			
							C	H	N	Cl
							% ber. % gef.			
(125)	H	H	OH	1	88/80	> 250	55.76	4.07	11.29	—
							54.60	4.39	10.57	—
(126)	H	H	OCH <sub>3</sub>	3	89/90	> 250	53.57	5.035	9.99	—
							53.58	4.65	10.01	—
(127)	CH <sub>3</sub>	H	H	1	92/100	> 250	61.09	4.92	11.39	—
							61.33	5.07	11.30	—
(128)	H	COCH <sub>3</sub>	H	1	79/100	> 250	59.12	4.41	10.21	—
							59.02	4.51	11.43	—
(129)	H	H	CH <sub>3</sub>	1	56/80	> 250	65.86	5.04	10.01	—
							66.97	4.91	10.37	—

Tabelle 3

(100b)



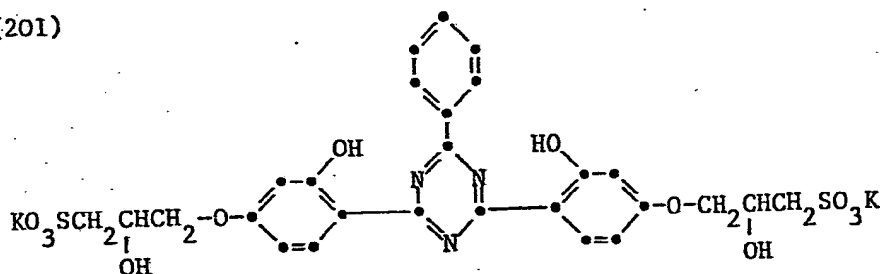
Verbin- dung der Formel	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	n	Ausbeute % / Reaktions- temp. °C	Schmelz- punkt °C	Elementaranalyse			
							C	H	N	Cl
							% ber. % gef.			
(130)	CH <sub>3</sub>	H	H	-	84/100	> 240	68.82	4.77	10.47	—
							68.46	4.80	10.33	—
(131)	H	H	OCH <sub>3</sub>	1	89/90	> 240	61.19	4.68	9.3	—
							61.09	4.64	9.4	—
(132)	H	H	OH	1	91/90	~ 40	59.57	4.04	9.92	—
							60.27	4.16	9.93	—
(133)	H	H	CH <sub>3</sub>	1	56/80	> 240	65.86	5.04	10.01	—
							66.97	4.91	10.37	—

Verfahrensvorschriften für Stufe III des erfindungsgemässen Verfahrens:

Beispiel 5:

Herstellung der Verbindung der Formel

(201)



7,46 g 2-Phenyl-4,6-(2',4'-dihydroxy)-phenyl werden mit 3,36 g pulverisiertem Kaliumhydroxid in 110 ml Diäthylenglykolmonomethyläther bei Raumtemperatur gelöst. Nach Zugabe von 9,78 g Natrium-1-chlor-2-hydroxypropylsulfonat wird das Gemisch allmählich auf 100°C erhitzt. Nach 6 Stunden kühlt man die Reaktionsmischung auf 10°C, stellt mit Essigsäure einen pH-Wert von 7,0 ein und filtriert den Niederschlag ab. Nach Waschen mit Aethanol wird der Niederschlag in 80 ml Wasser aufgenommen und die Lösung auf 90°C erhitzt. Man gibt dann Aktivkohle hinzu, filtriert und kühlt das Filtrat auf 10°C. Mit 40 ml Aethanol wird das Produkt ausgefällt. Anschliessend wird filtriert und getrocknet. Man erhält 8,4 g (60 % Ausbeute) der Verbindung der Formel (201).

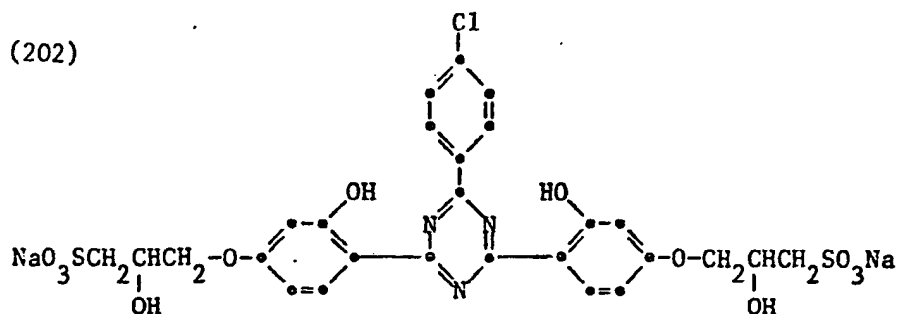
Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

ber.:	C 44,44 %	N 5,75 %	S 8,77 %	H 3,97 %
gef.:	C 44,47 %	N 5,55 %	S 8,60 %	H 4,01 %

Schmelzpunkt: über 240°C

Beispiel 6:

Herstellung der Verbindung der Formel



21,8 g 4''-Chlor-2,2',4,4'-tetrahydroxy-triphenyl-s-triazin werden in 200 ml 2-Methoxyäthanol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 38,3 g 25 %ige methanolische Tetramethylammoniumhydroxydlösung zugetropft. Man erhitzt auf 50°C und hält die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur, bis eine tiefrote Färbung eintritt. Nach Filtration werden 0,4 g Natriumjodid und 20,6 g 1-Chlor-2-hydroxy-propansulfonat (Natriumsalz) hinzugefügt. Man kocht die Reaktionsmischung 6 Stunden unter Rückfluss. Dann werden 4,1 g 1-Chlor-2-hydroxy-propansulfonat (Natriumsalz) und 0,08 g Natriumjodid hinzugegeben und weitere 22 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Produkt abfiltriert, mit Äthanol gewaschen, in einer Mischung aus 400 ml Äthanol und 5 ml Essigsäure wieder aufgeschlämmt, abgesaugt und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 35 g (87.5% Ausbeute) der Verbindung der Formel (202).

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

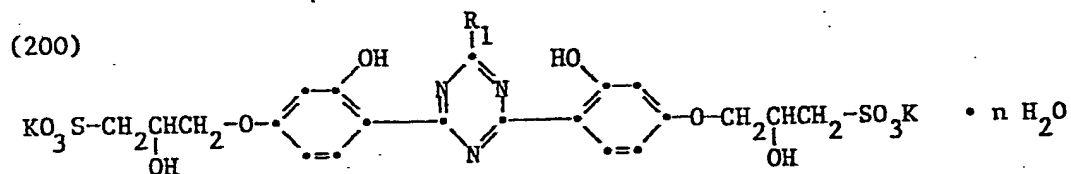
ber.:	C 40,53 %	N 5,25 %	S 8,01 %	H 4,03 %
gef.:	C 40,58 %	N 5,21 %	S 7,79 %	H 4,08 %

Schmelzpunkt: über 240°C

1 Mol Verbindung der Formel (202) enthält 4 Mol Kristallwasser.

Gemäss dem in Beispiel 5 gezeigten Verfahren wurden die in Tabelle 4 zusammengestellten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 4




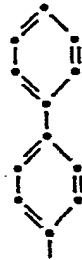
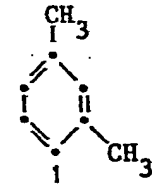
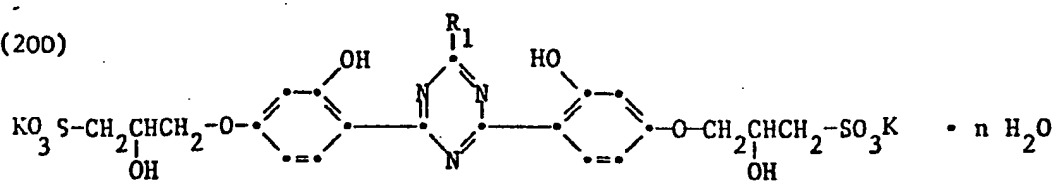
Verbindung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Absorptions- maximum(nm)	Elementaranalyse			
				C	N	S	H
				% ber. % gef.			
(203)		2	346	44,44	5,75	8,77	3,97
				44,33	5,57	8,85	3,90
(204)		2	340	49,19	5,21	7,95	4,12
				48,99	5,31	7,67	4,20
(205)		2	345	45,97	5,54	8,46	4,39
				46,15	5,56	7,96	4,57

Tabelle 4 (Fortsetzung)

(200)

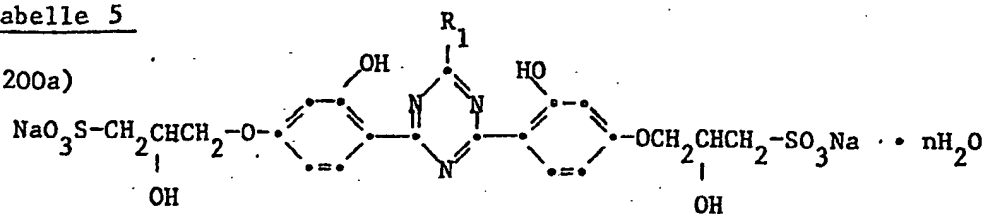


Verbindung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Absorptions- maximum(nm)	Elementaranalyse			
				C	N	S	H
				% ber. % gef.			
(206)		2	346	42,35 41,73	5,41 5,34	8,26 7,96	4,02 4,29
(207)		2	342	47,38 48,68	5,35 5,11	8,16 8,55	4,75 4,11
(208)	CH <sub>3</sub>	2	335	39,58 40,01	6,29 6,32	9,60 9,20	4,07 4,04
(209)		2	340	45,22 43,01	5,65 5,16	- -	4,20 4,37
(210)		2	343	45,22 45,13	5,65 5,17	8,62 8,22	4,20 4,35
(211)	-SC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	2	338	46,42 45,13	4,42 4,44	11,26 11,58	5,78 5,61

Nach den vorstehend beschriebenen Verfahren wurden auch die  
in Tabelle 5 gezeigten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 5

(200a)




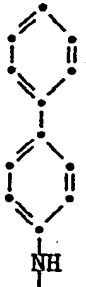

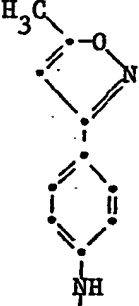
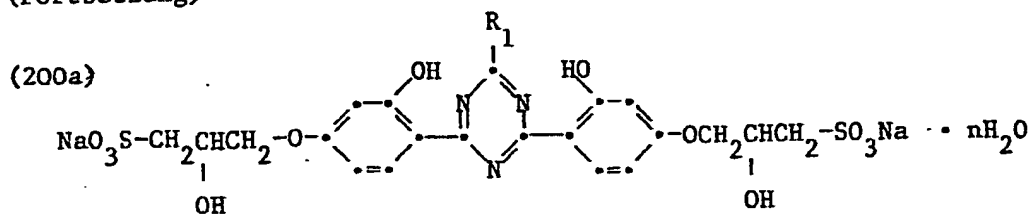
Verbin- dung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Absorp- tions- maximum (nm)	Elementaranalyse			
				C	H	N	S
				% ber. % gef.			
(212)		1	345	44.44 43.33	4.76 4.24	5.55 6.83	7.40 8.46
(213)		2	325	48.29 47.62	4.17 4.24	6.82 6.49	7.81 8.06
(214)		1	345	44.44 44.41	3.85 4.36	7.14 6.75	8.18 8.06
(215)		2	340	39.89 39.4	3.88 4.9	7.44 7.5	8.51 9.44



Tabelle 5

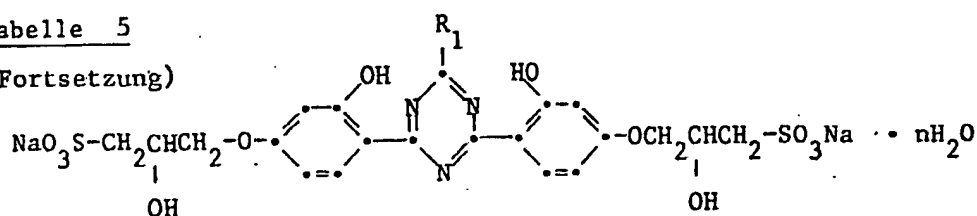
(Fortsetzung)








Verbin- dung der Formel	$\text{R}_1$	n	Absorp- tions- maximum (nm)	Elementaranalyse			
				C	H	N	S
				$\frac{\% \text{ ber.}}{\% \text{ gef.}}$			
(216)		2	330	49.54 48.24	5.16 5.55	6.23 6.35	7.14 6.21
(217)		1	330	42.74 42.88	3.71 4.18	7.38 7.25	8.45 8.33
(218)		-	332	44.55 44.06	3.74 4.43	7.42 7.17	8.45 7.95
(219)		1	325	43.51 43.60	3.91 4.52	7.24 7.18	8.29 8.51

Tabelle 5

(Fortsetzung)



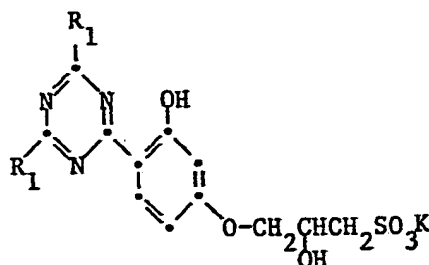
Verbin- dung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Absorp- tions- maximum (nm)	Elementaranalyse			
				C	H	N	S
				% ber. % gef.			
(220)		1	325	40.87	3.43	7.06	8.08
				40.60	3.97	6.63	8.45
(221)		2	325	43.69	3.53	7.27	8.33
				42.89	6.63	8.04	8.67
(222)		2	341	41.06	4.41	7.09	8.12
				40.88	3.92	8.34	8.36
(223)		-	332	46.54	3.91	7.75	8.87
				45.30	4.73	7.44	8.53
(224)		-	329	45.30	4.73	7.44	8.53
				43.14	4.66	7.54	8.80

Das Absorptionsmaximum wurde aus dem UV-Spektrum einer die Verbindungen der Formel (203) bis (224) enthaltenden Gelatineschicht bestimmt. Diese Gelatineschicht war auf einen transparenten photographischen Träger gegossen worden.

Gemäss dem in Beispiel 5 gezeigten Verfahren wurden auch die in Tabelle 6 gezeigten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 6

(300)



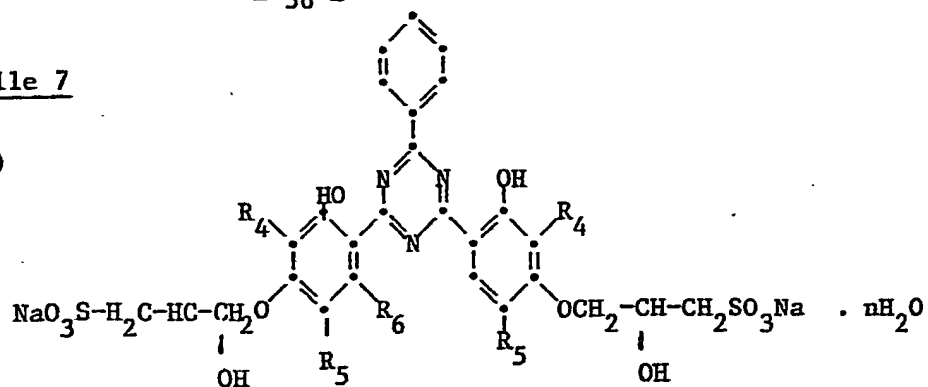
Verbindung der Formel	R <sub>1</sub>	n	Absorptions- maximum(nm)	Elementaranalyse			
				C	N	S	H
				% ber. % gef.			
(301)		1	340	58,42	7,30	5,56	5,25
				58,40	7,21	5,54	5,26
(302)		3	343	38,34	4,47	10,23	3,86
				38,84	3,96	10,06	3,96

Das Absorptionsmaximum für diese Verbindungen wurde wie für die Verbindungen der Tabelle 4 gezeigt ermittelt.

Ferner wurden nach den vorstehend beschriebenen Verfahren die in den folgenden Tabellen 7 und 8 aufgeführten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 7

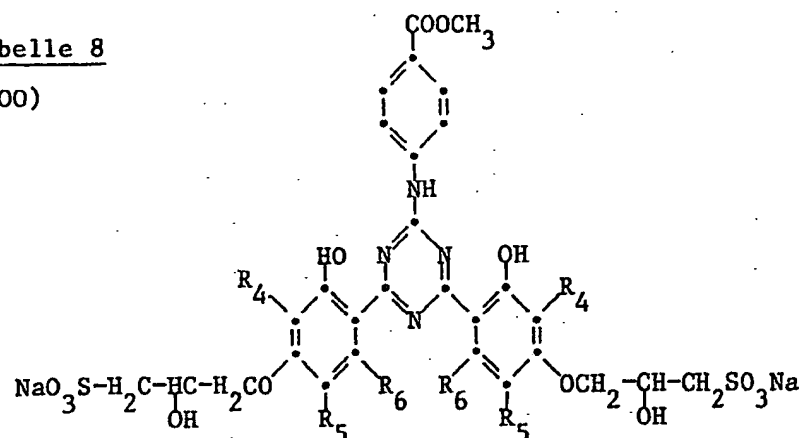
(400)



Verbin- dung der Formel	$R_4$	$R_5$	$R_6$	n	Absorp- tions- maximum (nm)	Elementaranalyse			
						C	H	N	S
						% ber. % gef.			
(401)	$\text{CH}_3$	H	H	-	345	48.26	4.05	5.82	8.88
						47.78	4.61	5.53	8.30
(402)	H	H	$\text{OCH}_3$	-	345	46.22	3.88	5.58	8.51
						46.21	4.33	5.68	7.67
(403)	H	H	OH	-	345	40.65	3.66	5.51	8.42
						40.46	4.17	4.71	9.62
(404)	H	$\text{COCH}_3$	H	-	346	45.75	4.09	5.16	7.88
						45.85	4.58	5.72	8.63
(405)	H	H	$\text{CH}_3$	-	347	45.97	4.12	5.54	8.46
						45.75	4.74	5.42	8.67

Tabelle 8

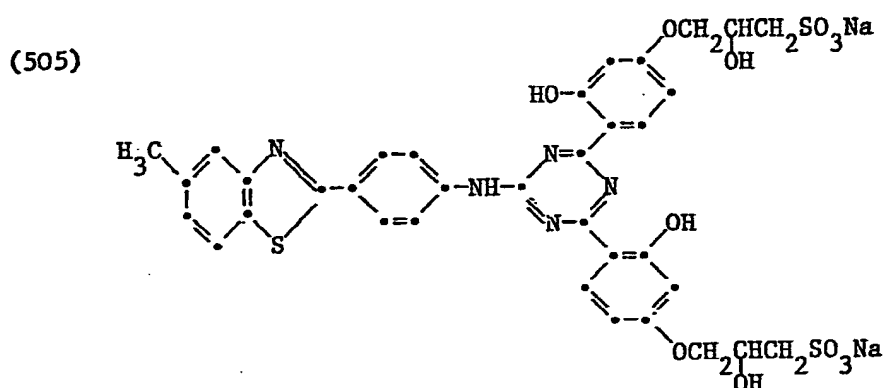
(500)



Verbin- dung der Formel	$R_4$	$R_5$	$R_6$	n	Absorp- tions- maximum (nm)	Elementaranalyse			
						C	H	N	S
						% ber.	% gef.		
(501)	H	H	OH	6	250	38.41	4.44	6.17	7.07
						38.73	4.19	5.72	8.67
(502)	H	H	$\text{OCH}_3$	2	345	43.16	4.20	6.49	7.43
						43.31	4.58	6.33	7.60
(503)	$\text{CH}_3$	H	H	2	345	44.82	4.36	6.74	7.71
						44.84	4.82	6.33	7.99
(504)	H	$\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	H	4	345	42.95	4.36	6.07	6.94
						41.05	4.14	6.09	7.54

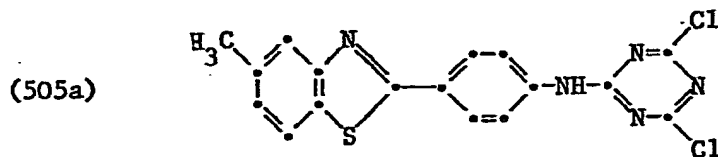
Beispiel 7

Herstellung der Verbindung der Formel



18,4 g Cyanurchlorid werden in 170 ml Aceton suspendiert und bei 0°C mit 2-(4-aminophenyl)--6-methylbenzothiazol versetzt. Die Reaktionsmischung wird noch 30 Minuten gerührt und anschliessend gibt man 5,3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu. Dann werden 80 ml Eiswasser zugegeben und die Suspension wird kalt filtriert und bei 25°C im Vakuum getrocknet.

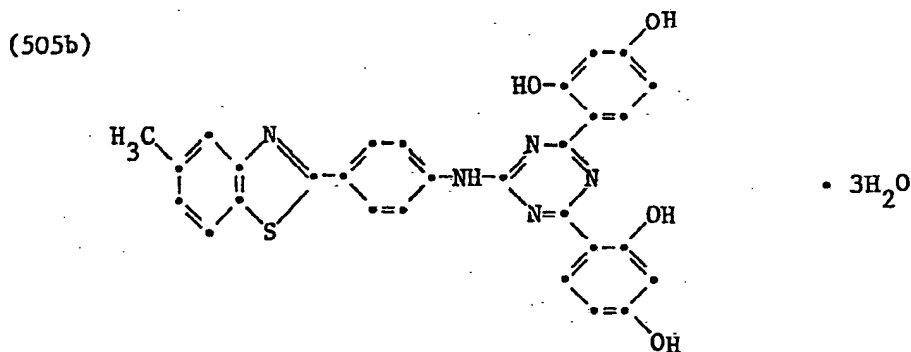
Das Rohprodukt wird in 250 ml Toluol suspendiert, 1 Stunde bei Rückfluss erwärmt, abfiltriert und anschliessend bei 40°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 34 g (88%) der Ausgangsverbindung der Formel



Die Elementaranalyse für diese Verbindung ergab folgende Werte:

ber.	C 52,59	H 2,86	N 18,04	S 8,26	Cl 18,26
gef.	52,16	2,96	17,71	8,20	18,39

Ein Gemisch aus 2-[2-(4-Aminophenyl)-6-methyl-benzothiazol]-4,6-dichloro-s-triazin (505a) und 5,6 g Aluminiumchlorid wird in 12 ml Petrol-äther (Siedebereich 120 - 140°C) suspendiert. Nach Zugabe von 16 ml Sulfolan und 4,8 g Resorcin wird die Reaktionsmischung noch 12 Stunden bei 60°C gerührt, nach dem Abkühlen auf Zimmer-temperatur mit Wasser versetzt, filtriert und suspendiert in Wasser und dann in Methanol. Nach Filtration und Trocknung erhält man 8,7 g (85% Ausbeute) der Ausgangsverbindung der Formel



Die Elementaranalyse hierfür ergibt folgende Werte:

ber.	C = 59.07	4.69	11.87	5.43
gef.	59,35	4,13	13,84	6.40

10,7 g [2-(4-Aminophenyl-6-methyl-benzothiazol]-2,2', 4,4'-tetrahydroxydiphenyl-s-triazin (505b) werden mit 2 g NaOH und 110 ml 2-Methoxy-äthanol bei Zimmertemperatur gelöst. Nach Zugabe von 13,7 g Natrium-1-chlor-2-hydroxypropylsulfonat wird das Gemisch 3 Stunden bei 100°C gerührt, dann 1 Stunde bei 10°C gehalten und der Niederschlag abfiltriert. Nach dem Suspendieren in 210 ml Wasser und 105 ml Ethanol wird die Reaktionsmischung 1 Stunde bei Rückfluss gehalten, über Kieselgur filtriert und abgekühlt auf 0°C. Anschliessend wird das Produkt filtriert, in Ethanol suspendiert und isoliert. Man erhält nach dem Trocknen 5,9 g (35% Ausbeute) der Verbindung der Formel (505). Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

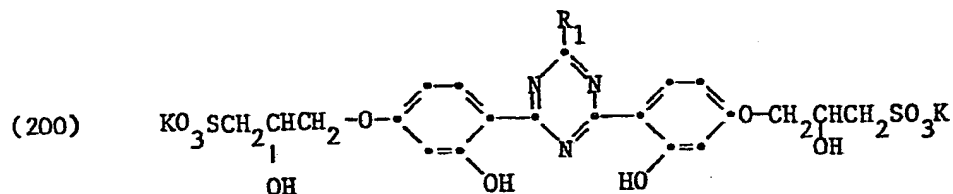


ber.	C	47,14	H	3,96	N	7,85	S	10,78
gef.		47,20		4,22		8,28		10,90

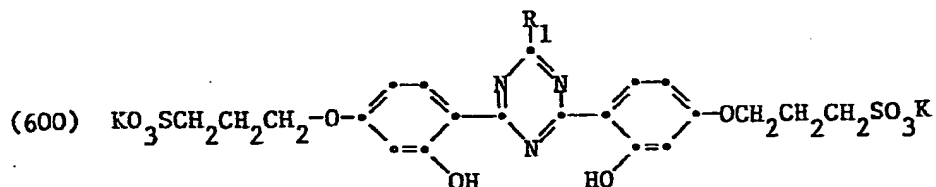
Beispiel 8.

## Vergleichsbeispiel

Es werden die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel





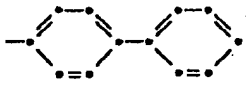
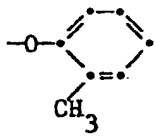
mit Verbindungen gemäss US 3 444 164 der Formel



hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und ihres Einflusses auf das Viskositätsverhalten wässriger Gelatinelösungen verglichen.


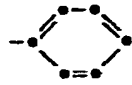

a) Bestimmung der maximalen Löslichkeit der genannten Verbindungen bei 20°C.

Tabelle 9

$R_1$	Löslichkeit (g/100 ml Wasser) der Verbindungen der Formel (200) und (600)	
	9	2
	10	7
	4	2
	7	4
$-SC_{12}H_{25}$	50	33

b) Einfluss vergleichbarer Mengen von Verbindungen der Formeln (200) und (600) auf das Viskositätsverhalten 5 Ziger wässriger Gelatinelösungen vom pH-Wert 7.

Tabelle 10

$R_1$	g UV-Absorber/100 ml Gelatinelösung	Viskosität (Pa·sec) durch Verbindungen der Formeln (200) und (600)
	2	11,40      24,44
	2	11,40      13,20
	1	21,70      33,08
$-SC_{12}H_{25}$	2	40,04      58,00

Ohne Zugabe von UV-Absorber beträgt die Viskosität der verwendeten Gelatinelösung 7,7 Pa·sec.

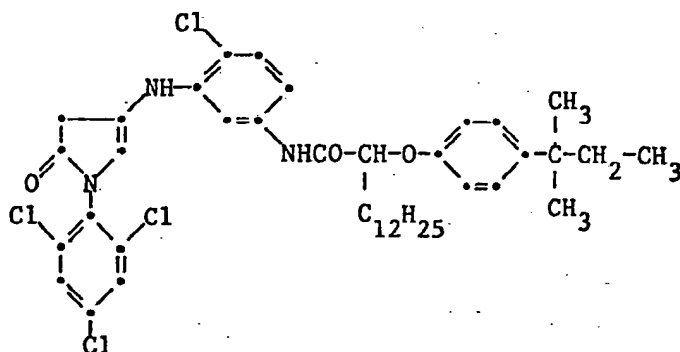
Aus den in den Tabellen 9 und 10 gezeigten Ergebnissen geht hervor, dass die erfindungsgemässen Verbindungen eine deutlich höhere Löslichkeit in Wasser besitzen und eine wesentlich geringere Viskositätserhöhung in wässrigen Gelatinelösungen verursachen als die Verbindungen gemäss US 3 444 164. Durch diese vorteilhaften Eigenschaften bieten sich die erfindungsgemässen Verbindungen insbesondere zur Verwendung in Gelatineschichten photographischer Materialien an.

## Anwendungsbeispiele:

Beispiel 9:

Auf einen transparenten photographischen Träger wird eine Silber-halogenidemulsion vergossen, die soviel Magentakuppler der Formel

(701)



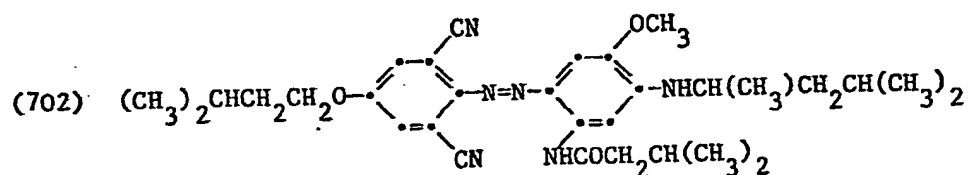
enthält, dass nach Belichtung und üblicher chromogener Verarbeitung des Materials eine Magentadichte von 1,0 erhalten wird. Auf dieses Material wird eine Gelatineschicht gegossen (Auftragsgewicht 5 g/m<sup>2</sup>), die 500 mg/m<sup>2</sup> des UV-Absorbers der Formel (204) enthält. Das gleiche Material wird hergestellt, jedoch ohne UV-Absorber in der Gelatineschicht.

Beide Materialien belichtet man in einer alternierend trockenen und feuchten Atmosphäre, wobei die Materialien einer Lichtenergie von 20 kJ/cm<sup>2</sup> ausgesetzt werden.

Die nach der Belichtung gemessenen Restdichten an Magentafarbstoff betragen 0,82 für das Material mit dem erfindungsgemässen UV-Absorber, aber nur 0,20 für das Material ohne UV-Absorber.

Beispiel 10:

Auf einen transparenten photographischen Träger wird eine Gelatineschicht gegossen, die soviel Magentabildfarbstoff der Formel



enthält, dass sich eine Magentadichte von 1,0 ergibt. Auf diese Schicht wird eine Gelatineschicht gegossen (Auftragsgewicht  $5 \text{ g/m}^2$ ), die  $500 \text{ mg/m}^2$  des UV-Absorbers der Formel (204) enthält.

Das gleiche Material wird hergestellt, jedoch ohne UV-Absorber in der Gelatineschicht.

Beide Materialien belichtet man in einer alternierend trockenen und feuchten Atmosphäre, wobei die Materialien einer Lichtenergie von  $80 \text{ kJ/cm}^2$  ausgesetzt werden.

Die nach der Belichtung gemessenen Restdichten an Magentafarbstoff betragen 0,86 für das Material mit dem erfindungsgemässen UV-Absorber, aber nur 0,60 für das Material ohne UV-Absorber.

Beispiel 11:

Es wird ein photographisches Material (A) für das Silberfärbbleichverfahren mit folgendem Aufbau hergestellt:

---

Gelatine-Schutzschicht

---

Blauempfindliche, jodidfreie AgBr-Emulsion

---

Gelbfarbstoff (705), blauempfindliche, jodidfreie AgBr-Emulsion

---

Gelbfilter: Gelbes Ag-Hydrosol ( $40 \text{ mg/m}^2$ )

---

Grünempfindliche AgBr/AgJ-Emulsion

---

Purpurfarbstoff (704), grünempfindliche AgBr/AgJ-Emulsion

---

Zwischenschicht (Gelatine)

---

Blaugrünfarbstoff (703), rottempfindliche AgBr/AgJ-Emulsion

---

Rotempfindliche AgBr/AgJ-Emulsion

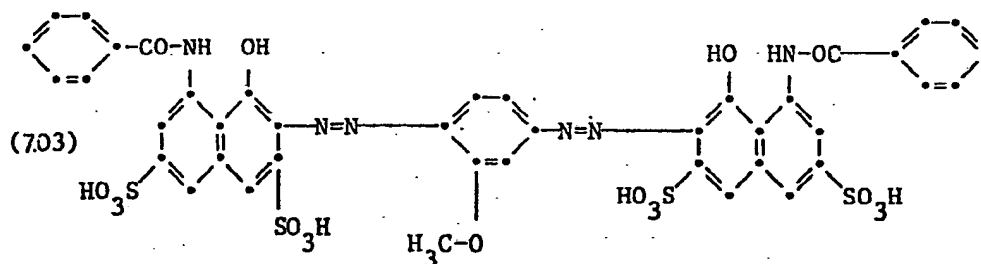
---

Cellulosetriacetat-Träger, weissopak

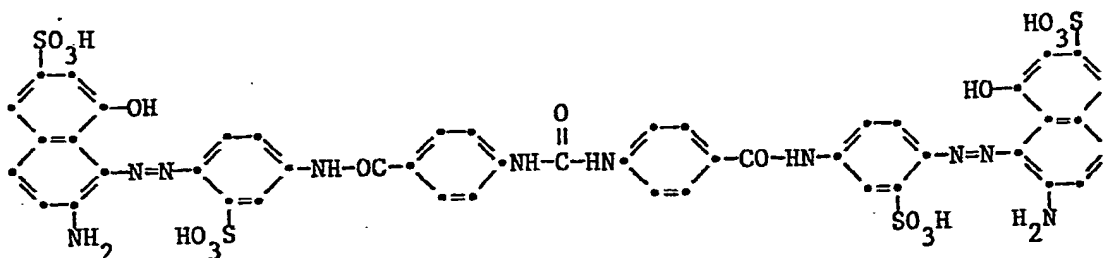
---

Rückschicht, Gelatine

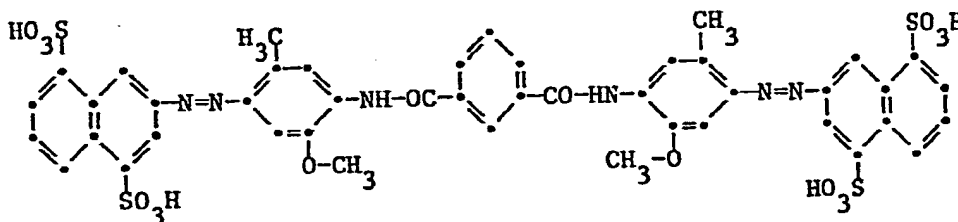
---



(704)



(705)



Die jodidhaltigen Emulsionsschichten enthalten Silberhalogenidkristalle mit 2,6 Mol-% Silberjodid und 97,4 Mol-% Silberbromid. Die Bildfarbstoffe werden in einer solchen Konzentration verwendet, dass ihre Remissionsdichte je 2,0 beträgt; der Gesamt-Silbergehalt der 22  $\mu$  dicken Schichten beträgt 2,0  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Ein weiteres photographisches Material (B) wird hergestellt. Material B ist gleich aufgebaut wie Material A, es enthält jedoch 210  $\text{mg} / \text{m}^2$  des UV-Absorbers der Formel (201) in der Gelatine-Schutzschicht.

Diese Materialien werden belichtet und wie folgt verarbeitet:

1. Silberentwicklung während 3 Minuten bei 30°C in einem Bad der folgenden Zusammensetzung:

Aethylendiamintetraessigsäure, (Natriumsalz)	4 g
Kaliumsulfid	19,9 g
Natriumsulfid, wasserfrei	38,0 g
Hydrochinon	8,0 g
1-Phenyl-4-methylpyrazolidon	0,5 g
Kaliumkarbonat, wasserfrei	19,5 g
Kaliumbikarbonat	13,3 g
Kaliumbromid	3,5 g
Benztriazol	1,0 g
Aethylcellosolve	57,4 g
Natriumthiosulfat, wasserfrei	0,9 g
Wasser bis	1000 ml

2. Wässern während 1 Minute.

3. Gleichzeitige Farbstoff- und Silberbleichung während 3 Minuten bei 30 °C in einem Bleichbad der folgenden Zusammensetzung:

Schwefelsäure (100%)	41,8 g
m-Nitrobenzolsulfonsäure, (Natriumsalz)	7,5 g
Aethylcellosolve	57,4 g
2,3,6-Trimethylchinoxalin	1,1 g
Kaliumjodid	9,0 g
Bis-( $\beta$ -Cyanoäthyl)-sulfoäthylphosphin, (Natriumsalz)	2,9 g
Wasser bis	1000 ml

4. Wässern während 1 Minute.

5. Fixieren während 3 Minuten bei 30°C in einem Fixierbad der Zusammensetzung:

Ethylendiamin-tetraessigsäure (Natriumsalz)	3 g
Ammoniumthiosulfat 60 %	333 g
Ammoniumbisulfid 60 %	75 g



Ammoniak 21 ml  
Wasser auf 1000 ml

6. Wässern während 4 Minuten und Trocknen der Materialien.

Bestimmt man die photographische Empfindlichkeit der Materialien A und B im Bereich zwischen 300 und 450 nm, so erhält man die in Tabelle 11 angegebenen Werte.

Tabelle 11

Relative photographische Empfindlichkeit als Funktion der (in nm gemessenen) Wellenlänge

Material	UV-Gebiet				Sichtbares Spektralgebiet	
	314	336	355	378	400	425
A	5.10	4.78	4.93	4.85	4.69	4.43
B	4.89	4.35	4.44	4.63	4.66	4.42
A - B	0.21	0.43	0.49	0.22	0.03	0.01

Es ist klar ersichtlich, dass Material B im UV-Bereich deutlich weniger empfindlich ist als Material A. Im sichtbaren Bereich (400, 425 nm) hat sich die Empfindlichkeit dagegen nicht geändert.

Die Bestimmung der photographischen Empfindlichkeit ist in T.H. James, The Theory of The Photographic Process, 4th ed., 1977, Seite 510, beschrieben.

Beispiel 12:


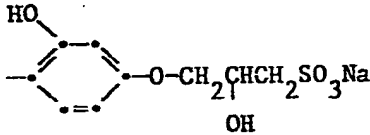
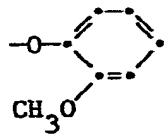
Unbelichtete Filmstreifen der in Beispiel 11 beschriebenen Materialien A und B werden mit dem Licht einer Gleichspannungs-Coronaentladung belichtet, wobei die Belichtungszeiten zwischen 0,1 und 100 Sekunden variiert werden. Die so belichteten Filmstreifen werden, wie in Beispiel 11 beschrieben, verarbeitet. Man misst die Abnahme der Maximaldichte im blauen Spektralbereich und ermittelt die Expositionszeit, die nötig ist, um eine Dichteabnahme von 15 % zu verursachen. Während Material A schon nach 0,3 Sekunden Exposition 15 % der Maximaldichte der blauempfindlichen Schicht verloren hat, kann Material B dreimal so lange, also 0,9 Sekunden lang belichtet werden bis der gleiche Maximaldichteverlust eintritt.

Beispiel 13:

In gewissen Fällen wird eine ausreichend grosse Wasserlöslichkeit der in photographischen Materialien verwendeten UV-Absorber verlangt. Dieses Beispiel zeigt, wie man durch Wahl eines geeigneten Substituenten  $R_1$  beispielsweise in den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (200) dieser Anforderung gerecht wird. Je nach Art des Substituenten  $R_1$  können die UV-Absorber nämlich wasserlöslich oder -unlöslich gemacht werden. So kann man erreichen, dass der UV-Absorber während der Verarbeitung des Materials entweder im Material verbleibt oder ausgewaschen wird.

Auf einen weissen, polyäthylenbeschichteten Papierträger werden Gelatineschichten aufgetragen, die pro  $m^2$  Schichtträgerfläche 7,2 g Gelatine, 0,06 g des Härtungsmittels 2-(N-Methylmorpholino)-4-amino-6-hydroxy-triazintetrafluoroborat und 0,25 g eines UV-Absorbers der Formel (200) enthält, worin  $R_1$  die in Tabelle 12 angegebenen Bedeutungen hat.

Tabelle 12

Gelatineschicht Nr.	$R_1$
1	ohne UV-Absorber (Vergleich)
2	
3	
4	

An diesen Gelatineschichten wird mit einem geeigneten Farbmessgerät (CHROMA-METER II von MINOLTA) der Farbort bestimmt. Die Beleuchtung erfolgt dabei mit tageslichtähnlichem, UV-haltigem Weisslicht (Normlichtart D 65). Aus den Farbkoordinaten  $Y$ ,  $x$ ,  $y$  lässt sich der Weissgrad  $W$  nach Color Research and Application 6, (1981), 107 wie folgt berechnen:

$$W = Y + 800 (0.3138 - x) + 1700 (0.3310 - y).$$

Ist die Lichtabsorption des UV-Absorbers bei Wellenlängen oberhalb 400 nm nicht vernachlässigbar klein, so sinkt der Weissgrad unter denjenigen des unbegossenen Trägers und die Schicht erhält einen Gelbstich, der um so stärker ausfällt, je ausgeprägter die in das Spektralgebiet des sichtbaren Lichts hereinreichende Absorption des UV-Absorbers ist.

Im Gegensatz zu dem genannten polyäthylenbeschichteten Papierträger enthalten weiss-opake Polyesterträger einen optischen Aufheller, der den unsichtbaren UV-Anteil des einfallenden Lichts in sichtbares Licht des blauen Spektralgebiets verwandelt und dadurch den Weisseindruck des Trägers verbessert. Dieser Aufhelleffekt wird durch UV-Absorber unvermeidlicherweise weitgehend unterdrückt. Dadurch verschlechtert sich in diesem Fall der Weissgrad auch dann, wenn die Absorption der UV-Absorber im sichtbaren Spektralgebiet vernachlässigt werden kann.

Das Ausmass der beiden eben diskutierten Effekte ist, wie die in der folgenden Tabelle 13, Spalte 4, zusammengestellten Messwerte zeigen, recht erheblich, wenn die Prüfschichten vor ihrer Ausmessung keine weitere chemische Behandlung erleiden. Werden sie dagegen, wie in Beispiel 11 beschrieben, einem Verarbeitungsprozess für das Silberfarbbleichverfahren unterworfen, so diffundiert der UV-Absorber wegen seiner guten Wasserlöslichkeit teilweise in die Verarbeitungsbäder. Die dadurch bedingte Aenderung des Gehalts an UV-Absorber in den Prüfschichten lässt sich spektralphotometrisch bestimmen: sie liegt bei den in Tabelle B, Spalte 4, angegebenen Beispielen zwischen 94 und 97 % des Anfangsgehalts. Der Weissgrad dieser Schichten unterscheidet sich also erwartungsgemäss nur noch wenig von demjenigen einer UV-Absorberfreien Schicht (vgl. Spalte 3 der Tabelle 13).

Tabelle 13

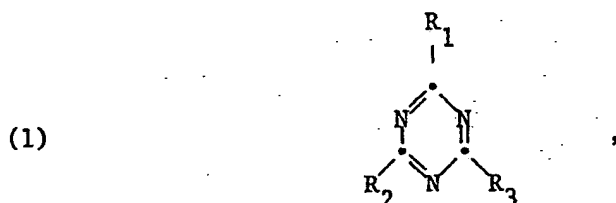
Weissgrad (W) weissopaker Träger mit den Schichten von Tab. 12 und nachfolgender Verarbeitung nach dem Silberfarbbleichverfahren.

$\Delta G$  = Prozentuale Abnahme des UV-Absorber-Auftrages bei der Verarbeitung.

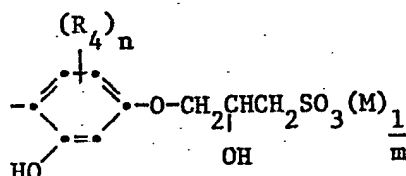
1	2	3		4
Träger	Gelatine-Schicht Nr.	W vor nach Verarbeitung		$\Delta G$ %
Polyäthylenbeschichtetes Papier (nicht aufgehellte)	1	101	101	-
	2	94	99	94
	3	89,1	101	97
	4	97,2	99,8	96
Polyester weiss-opak (optisch auf- gehellte)	1	110	110	-
	2	103	109	94
	3	98,1	109,5	97
	4	105,3	109,6	96

Patentansprüche

## 1. Verbindungen der Formel

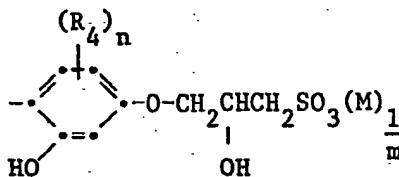


worin mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> ein Rest der Formel



ist, worin M ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium oder Tetraalkylammonium, m 1 oder 2, R<sub>4</sub> Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyl oder einen Rest der Formel -COR, worin R Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl bedeutet, und n 0, 1, 2 oder 3 ist, und der übrige Substituent bzw. die übrigen Substituenten unabhängig voneinander Alkyl, Aryl oder über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Alkyl oder Aryl, oder ein Heterocyclus ist bzw. sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> ein Rest der Formel



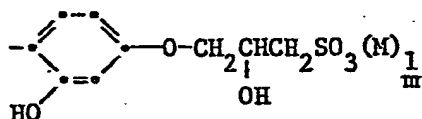
sind, worin  $R_4$  Methyl, Methoxy, Hydroxyl oder Acetyl,  $n$  1, 2 oder 3 ist,  $M$  und  $m$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und  $R_1$  Alkyl, Aryl, über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Alkyl oder Aryl, oder ein Heterocyclus ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Aryl oder über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Aryl ist.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Phenyl, Anilino oder N-Alkyl-Anilino ist, wobei diese Reste mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Hydroxyl, Halogen, Nitro, Cyano oder Carballoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen, Thiazol, Benzthiazol-, Oxazol-, Isoxazol- oder Benzoxazolgruppen substituiert sein können.

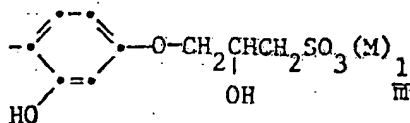
5. Verbindungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Phenyl oder ein Rest der Formel  $-NH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$  ist.

6. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  und  $R_3$  Reste der Formel



sind,  $M$  und  $m$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,  $R_1$  dieselbe Bedeutung hat wie  $R_2$  und  $R_3$  oder  $R_1$  Alkyl, Aryl, über ein Heteroatom an den Triazinylrest gebundenes Alkyl oder Aryl, oder ein Heterocyclus ist.

7. Verbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  und  $R_3$  ein Rest der Formel

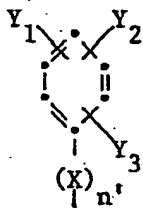


sind, M Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder Tetraalkylammonium mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten und m 1 oder 2 ist, und  $R_1$  dieselbe Bedeutung hat wie  $R_2$  und  $R_3$  oder  $R_1$  Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder Imino- oder Alkylimino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest an den Triazinylrest gebundenes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, oder ein Heterocyclus ist.

8. Verbindungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  und  $R_3$  die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben, und  $R_1$  dieselbe Bedeutung hat wie  $R_2$  und  $R_3$  oder  $R_1$  Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Thioalkyl mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, wobei diese Reste mit Hydroxyl, Phenyl, Methoxy, Piperidinyl, Pyrrolidinyl, oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiert sein können.

9. Verbindungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Benzylamino oder Thioalkyl mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

10. Verbindungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  ein Rest der Formel

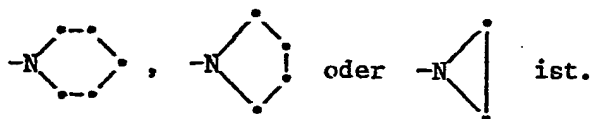
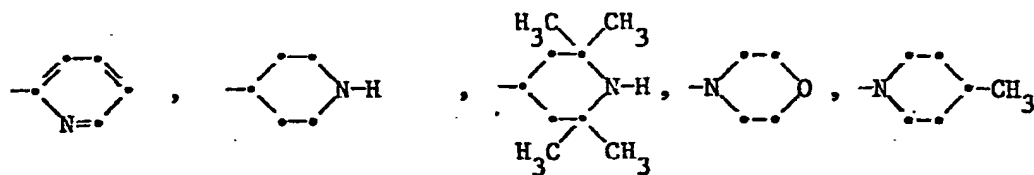




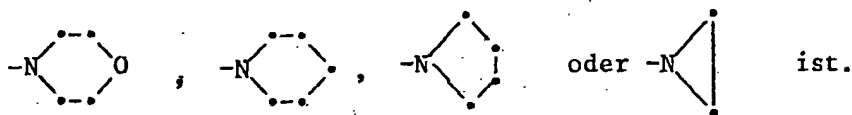
ist, worin  $n' 0$  oder 1, X Sauerstoff, Schwefel, Imino oder Alkyl-  
imino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ist, und  $Y_1$ ,  $Y_2$  und  
 $Y_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1  
bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- und Alkoxyreste mit Hydroxyl,  
Methoxy oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiert sein  
können,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ , Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Hydroxyl, Sulfo,  
Halogen, Alkyl- oder Dialkylamino mit (je) 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
im Alkylrest, Nitro, Cyano oder Carbalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen  
sind.

11. Verbindungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass  
 $Y_1$ ,  $Y_2$  und  $Y_3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy  
mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- und Alkoxyreste  
mit Hydroxyl, Methoxy oder Carbalkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen  
substituiert sein können, Phenyl, Hydroxyl, Chlor, Nitro, Cyano oder  
 $\text{COOCH}_3$  sind.

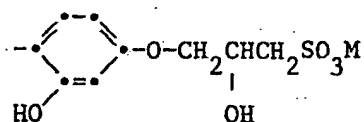
12. Verbindungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$   
ein Heterocyclus der Formeln



13. Verbindungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass  
 $R_1$  ein Heterocyclus der Formeln

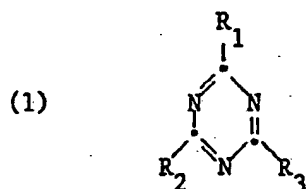


14. Verbindungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_2$  und  $R_3$  Reste der Formel



sind, worin M Natrium oder Kalium und  $R_1$  Phenyl, Diphenyl, Toly1 oder p-Chlorphenyl ist.

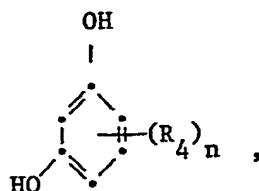
15. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel



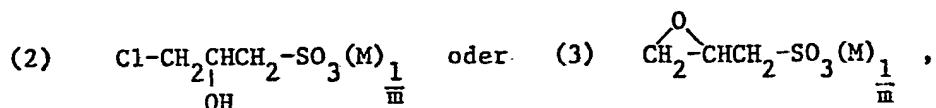
worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man

(I) 2,4,6-Trichlortriazin nach üblichen Methoden in mit  $R_1$  oder mit  $R_1$  und  $R_2$  substituierte Derivate überführt,

(II) das (die) Chloratom(e) am Triazinylrest in Gegenwart von Sulfolan mit einem Resorcinderivat der Formel



(III) in Gegenwart einer Base mit Verbindungen der Formel



worin M und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in einem organischen Lösungsmittel umgesetzt und das Produkt isoliert.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe II ein Lösungsmittelgemisch aus Petroläther und Sulfolan im Volumenverhältnis von 0:1 bis 10:1 verwendet wird und die Reaktions-temperatur 10 bis 95°C beträgt.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe III ein Alkalimetallhydroxid oder ein Tetraalkylammoniumhydroxid als Base verwendet wird und die Reaktionstemperatur 20 bis 150°C beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 20 bis 100°C beträgt.

19. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 als UV-Absorber in organischen Materialien.

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Materialien photographische Materialien sind.

21. Photographische Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass sie in mindestens einer Schicht oder dem Träger eine Verbindung nach Anspruch 1 enthalten.